

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-140336

| ⑤ Int. Cl. <sup>1</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | ④ 公開 平成3年(1991)6月14日   |
|-------------------------|------|---------|------------------------|
| C 08 J 5/18             |      | 8517-4F |                        |
| B 29 C 55/12            |      | 7446-4F |                        |
| B 32 B 27/36            |      | 7016-4F |                        |
| // B 29 K 67:00         |      |         |                        |
| B 29 L 7:00             |      | 4F      |                        |
|                         |      | 4F      |                        |
|                         |      |         | 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁) |

④ 発明の名称 二軸配向熱可塑性樹脂フィルム

② 特 願 平1-280702

② 出 願 平1(1989)10月27日

② 発 明 者 岡 崎 肇 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内

② 発 明 者 阿 部 晃 一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内

② 発 明 者 中 島 彰 二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内

⑦ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

二軸配向熱可塑性樹脂フィルム

## 2. 特許請求の範囲

(1) 球形酸化チタン粒子、球形酸化タンゲステン粒子、球形酸化モリブデン粒子および球形シリコン粒子のいずれかから選ばれる不活性粒子を含有する熱可塑性樹脂Aを主成分とするフィルムであって、該粒子の平均粒径がフィルム厚さの0.2〜5倍、該粒子の含有量が2〜20重量%であることを特徴とする厚さ0.01〜3μmの二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(2) 実質的に不活性粒子を含有しない熱可塑性樹脂Bを主成分とするフィルムの少なくとも片面に請求項(1)記載の熱可塑性樹脂フィルムを積層してなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(3) 平均粒径が0.01〜2μmの不活性粒子を0.001〜0.15重量%含有する熱可塑性樹脂Bを主成分とするフィルムの少なくとも片面に請求項(1)記載の熱可塑性樹脂フィルムを

積層してなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(4) 熱可塑性樹脂Aに含有する不活性粒子の粒径の相対標準偏差が0.6以下である請求項

(1)〜(3)のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(5) 熱可塑性樹脂Aが結晶性ポリエステルであり、かつ、該熱可塑性樹脂表面の全反射ラマン結晶化指数が20cm<sup>-1</sup>以下であることを特徴とする請求項(1)〜(4)のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、二軸配向熱可塑性樹脂フィルムに関するものである。

[従来の技術]

二軸配向熱可塑性樹脂フィルムとしては少なくとも片面の走行性が改良されたフィルムが知られている(例えば、特開昭59-171623号公報等)。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記従来の二軸配向熱可塑性樹

脂フィルムでは、例えば、磁気媒体用途における磁性層塗布、カレンダー工程、あるいは、できたビデオテープ等をダビングしてソフトテープ等を製造する工程等の工程速度の増大に伴い、接触するロールやガイドでフィルム表面に傷がつくという欠点があった。また、従来のものでは、上記ダビング時の画質低下のために、ビデオテープにした時の画質、すなわち、S/N（シグナル/ノイズ比）も不十分という欠点があった。

本発明はかかる課題を解決し、特に高速工程でフィルムに傷がつきにくく（以下耐スクラッチ性に優れるという）、しかもダビング時の画質低下の少ない（以下耐ダビング性に優れるという）二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明は、球形酸化チタン粒子、球形酸化タングステン粒子、球形酸化モリブデン粒子および球形シリコン粒子のいずれかから選ばれる不活性粒子を含有する熱可塑性樹脂Aを主成分とするフ

ィルムであって、該粒子の平均粒径がフィルム厚さの0.2～5倍、該粒子の含有量が2～20重量%であることを特徴とする厚さ0.01～3μmの二軸配向熱可塑性樹脂フィルムに関するものである。

本発明を構成する熱可塑性樹脂Aはポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィドなど特に限定されないが、特に、ポリエステル、なかでも、エチレンテレフタレート、エチレンα,β-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、エチレン2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とする場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので望ましい。また、本発明を構成する熱可塑性樹脂は結晶性、あるいは溶融時光学異方性である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるのできわめて望ましい。ここでいう結晶性とはいわゆる非晶質でないことを示すものであり、定量的には結晶化パラメータにおける冷結晶化温度

Tccが検出され、かつ結晶化パラメータΔTcgが150℃以下のものである。さらに、示差走査熱量計で測定された融解熱（融解エンタルピー変化）が7.5cal/g以上の結晶性を示す場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるのできわめて望ましい。また、エチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルの場合に耐ダビング性、耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。なお、本発明を阻害しない範囲内で、2種以上の熱可塑性樹脂を混合しても良いし、共重合ポリマを用いても良い。

本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子は、特に球形状の粒子の場合に耐スクラッチ性がより一層良好となる。本発明で球形粒子とは、粒径比（粒子の長径/短径）が1.0～1.3、好ましくは1.0～1.2の粒子のことをいう。

また、本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子は粒径の相対標準偏差が0.6以下、好ましくは0.5以下の場合に耐スクラッチ性、耐ダビング

性がより一層良好となるので望ましい。

本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子は球形酸化チタン粒子、球形酸化タングステン粒子、球形酸化モリブデン粒子、球形シリコン粒子から選ばれた粒子とすることにより、耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となる。

不活性粒子の大きさは、フィルム中での平均粒径がフィルム厚さの0.2～5倍、好ましくは0.5～5倍、さらに好ましくは1.1～3倍の範囲であることが必要である。平均粒径/フィルム厚さ比が上記の範囲より小さいと耐スクラッチ性が不良となり、逆に大きくても耐スクラッチ性、耐ダビング性が不良となるので好ましくない。

本発明は、上記から選ばれた特定の粒子を特定のフィルム厚さ/粒径比で用いた時、特に耐スクラッチ性、耐ダビング性が良好となるので極めて望ましい。

また熱可塑性樹脂A中の不活性粒子の平均粒径（直径）が0.01～1μm、特に0.02～0.5μmの範囲である場合に、耐スクラッチ性、耐

ダビング性がより一層良好となるので望ましい。

本発明の熱可塑性樹脂A中の不活性粒子の含有量は2~20重量%、好ましくは2~10重量%、さらに好ましくは3~8重量%であることが必要である。不活性粒子の含有量が上記の範囲より少なくても、逆に大きくても耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。

本発明フィルムは上記熱可塑性樹脂Aと不活性粒子からなる組成物を主要成分とするが、本発明の目的を阻害しない範囲内で、他種ポリマをブレンドしてもよいし、また酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの有機添加剤が通常添加される程度添加されていてもよい。

本発明フィルムは上記組成物を二軸配向せしめたフィルムである。一軸あるいは無配向フィルムでは耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。この配向の程度は特に限定されないが、高分子の分子配向の程度の目安であるヤング率が長手方向、幅方向ともに350 kg/cm<sup>2</sup>以上である場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので

きわめて望ましい。分子配向の程度の目安であるヤング率の上限は特に限定されないが、通常、1500 kg/cm<sup>2</sup>程度が製造上の限界である。

また、本発明フィルムは、ヤング率が上記範囲内であっても、フィルムの厚さ方向の一部、例えば、表層付近のポリマ分子の配向が無配向、あるいは、一軸配向になっていない、すなわち、厚さ方向の全部分子の分子配向が二軸配向である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。

特にアッペ屈折率計、レーザーを用いた屈折率計、全反射レーザーラマン法などによって測定される分子配向が、表面、裏面ともに二軸配向である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。

さらに熱可塑性樹脂Aが結晶性ポリエステルであり、その表面の全反射ラマン結晶化指数が20 cm<sup>-1</sup>以下、好ましくは18 cm<sup>-1</sup>以下、さらに17 cm<sup>-1</sup>以下の場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるのできわめて望まし

い。

本発明の熱可塑性樹脂Aのフィルムの厚さは0.01~3 μm、好ましくは0.02~1 μm、さらに好ましくは0.03~0.5 μmであることが必要である。フィルム厚さが上記の範囲より小さいと耐ダビング性が不良となり逆に大きいと耐スクラッチ性が不良となるので好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂Aのフィルムの表面の平均突起高さは5~500 nm、好ましくは10~300 nm、さらに好ましくは15~200 nmの範囲である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。

本発明の熱可塑性樹脂Aのフィルムの平均突起間隔は6 μm以下、好ましくは4 μm以下である場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。

本発明フィルムは上述したように、構成する熱可塑性樹脂が結晶性あるいは溶融光学異方性であることがきわめて望ましいが、溶融等方性フィルムの場合、結晶化パラメータΔTc gが25~6

5℃である場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。

なお熱可塑性樹脂Aがポリエステルの場合には熱可塑性樹脂A面の厚さ方向屈折率が1.5以下の場合に耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。さらにフィルムの固有粘度が0.60以上、特に0.70以上の場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。

本発明フィルムは、もちろん単体（単層フィルム）でも用いられるが、熱可塑性樹脂Bのフィルムの少なくとも片面に上記熱可塑性樹脂Aのフィルムを積層した後、二軸配向したフィルムの形で用いると、機械的特性が良好となるのみならず、耐スクラッチ性、耐ダビング性もより一層良好となるのできわめて望ましい。ここで熱可塑性樹脂AとBは同じ種類でも、異なるものでも良い。

熱可塑性樹脂Bとしては結晶性ポリマが望ましく、特に、結晶性パラメータΔTc gが20~100℃の範囲の場合に、耐ダビング性がより一層

良好となるので望ましい。具体例として、ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィンが挙げられるが、ポリエステルの場合に耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。また、ポリエステルとしては、エチレンテレフタレート、エチレン $\alpha$ , $\beta$ -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、エチレン2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とする場合に耐ダビング性が特に良好となるので望ましい。ただし、本発明を阻害しない範囲内、望ましい結晶性を損なわない範囲内で、好ましくは5モル%以内であれば他成分が共重合されていてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂Bにも、本発明の目的を阻害しない範囲内で、他種ポリマをブレンドしてもよいし、また酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの有機添加剤が通常添加される程度添加されていてもよい。

熱可塑性樹脂Bのフィルム中には不活性粒子を

めるのが本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量のフィルムを得るのに有効である。また、不活性粒子を含有するポリエステルの熔融粘度、共重合成分などを調節して、その結晶化パラメータ $\Delta T_c$ を40～65℃の範囲にしておく方法は本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量のフィルムを得るのに有効である。

また、不活性粒子のエチレングリコールのスラリーを140～200℃、特に180～200℃の温度で30分～5時間、特に1～3時間熱処理する方法は本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量のフィルムを得るのに有効である。

また熱可塑性樹脂に不活性粒子を含有せしめる方法として、粒子をエチレングリコール中で熱処理した後、溶液を水に置換したスラリーの形で熱可塑性樹脂と混合し、ペント方式の2軸押出機を用いて混練して熱可塑性樹脂に練り込む方法も本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量のフィルムを得るのにきわめて有効である。

粒子の含有量を調節する方法としては、上記方

含有している必要は特にないが、平均粒径が0.01～2 $\mu$ m、特に0.02～0.5 $\mu$ mの不活性粒子が0.001～0.15重量%、特に0.005～0.05重量%含有されていると、耐スクラッチ性がより一層良好となるのみならず、フィルムの巻姿が良好となるのできわめて望ましい。熱可塑性樹脂AとBに含有する粒子の種類、大きさは同じでも異なってもよい。

上記熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bの結晶化パラメータ $\Delta T_c$ の差(A-B)は特に限定されないが、-30～+20℃の場合に、耐スクラッチ性、耐ダビング性がより一層良好となるので特に望ましい。

次に本発明フィルムの製造方法について説明する。

まず、熱可塑性樹脂Aに不活性粒子を含有せしめる方法としては、熱可塑性樹脂がポリエステルの場合には、ジオール成分であるエチレングリコールのスラリーの形で分散せしめ、このエチレングリコールを所定のジカルボン酸成分と重合せし

法で高濃度マスターを作っておき、それを製膜時に不活性粒子を実質的に含有しない熱可塑性樹脂で希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

かくして、不活性粒子を所定量含有するベレットを必要に応じて乾燥したのち、公知の溶融押出機に供給し、熱可塑性樹脂の融点以上、分解点以下でスリット状のダイからシート状に押し出し、キャスティングロール上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。この場合、未延伸フィルムに押し出し成形する時の口金スリット間隙/未延伸フィルム厚きの比を5～30、好ましくは8～20の範囲にすることが本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量の範囲のフィルムを得るのに有効である。

次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法を用いることができる。ただし、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行なう逐次二軸延伸法を用い、長手方向の延伸を3段

階以上に分けて、総延伸倍率を3.0～6.5倍で行なう方法は本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量のフィルムを得るのに有効である。ただし、熱可塑性樹脂が溶融光學異方性樹脂である場合は長手方向延伸倍率は1.0～1.1倍が適切である。長手方向延伸温度は熱可塑性樹脂の種類によって異なり一概には言えないが、通常、その1段目を50～130℃とし、2段目以降はそれより高くすることが本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態のフィルムを得るのに有効である。長手方向延伸速度は5.000～50.000%/分の範囲が好適である。幅方向の延伸方法としてはステンタを用いる方法が一般的である。延伸倍率は、3.0～5.0倍の範囲が適当である。幅方向の延伸速度は、1.000～20.000%/分、温度は80～160℃の範囲が好適である。次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は170～200℃、特に170～190℃、時間は0.5～60秒の範囲が好適である。

を得るのに有効である。

次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる方法のポイントは、基本的に上述した単層フィルムと同様である。ただし、積層フィルムの場合の延伸温度の設定は熱可塑性樹脂Aを基準として設定する必要がある。さらに2層積層フィルムの熱処理工程は、熱可塑性樹脂A層に吹き付ける熱風温度を熱可塑性樹脂B層よりも3～20℃低くすることが本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態のフィルムを得るのに有効である。

【物性の測定方法ならびに効果の評価方法】

本発明の特性値の測定方法並びに効果の評価方法は次の通りである。

#### (1) 粒子の平均粒径

フィルムから熱可塑性樹脂をプラズマ低温灰化処理法で除去し粒子を露出させる。処理条件は熱可塑性樹脂は灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。これを走査型電子顕微鏡で粒子数5000個以上を観察し、粒子画像を画像

次に、熱可塑性樹脂Bのフィルムの少なくとも片面に熱可塑性樹脂Aのフィルムを積層する方法としては、次の方法が有効である。

所定の熱可塑性樹脂A組成物と熱可塑性樹脂B(A、Bは同種、異種どちらでもよい)を公知の溶融積層用押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、キャストロール上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。すなわち、2または3台の押し出し機、2または3層のマニホールドまたは合流ブロックを用いて、熱可塑性樹脂A、Bを積層し、口金から2または3層のシートを押し出し、キャストロールで冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、熱可塑性樹脂Aのポリマ流路に、スタティックミキサー、ギヤポンプを設置する方法は本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量のフィルムを得るのに有効である。また、熱可塑性樹脂A側の押し出し機の溶融温度を熱可塑性樹脂B側より10～40℃高くすることが本発明範囲の厚さと平均粒径の関係、含有量、望ましい範囲の配向状態のフィルム

処理装置で処理し、次式で求めた数平均径Dを平均粒径とした。

$$D = \Sigma D_i / N$$

ここで、 $D_i$ は粒子の円相当径、Nは個数である。

#### (2) 粒径比

上記(1)の測定において個々の粒子の長径の平均値/短径の平均値の比である。

すなわち、下式で求められる。

$$\text{長径} = \Sigma D_{li} / N$$

$$\text{短径} = \Sigma D_{si} / N$$

$D_{li}$ 、 $D_{si}$ はそれぞれ個々の粒子の長径(最大径)、短径(最短径)、Nは総個数である。

#### (3) 粒径の相対標準偏差

上記(1)の方法で測定された個々の粒径 $D_i$ 、平均径D、粒子総数Nから計算される標準偏差 $\sigma$ ( $= \{ \Sigma (D_i - D)^2 / N \}^{1/2}$ )を平均径Dで割った値( $\sigma / D$ )で表わした。

#### (4) 粒子の含有量

熱可塑性樹脂は溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子を熱可塑性樹脂から遠心分離し、

粒子の全重量に対する比率(重量%)をもって粒子含有量とする。場合によっては赤外分光法の併用も有効である。

#### (5) 結晶化パラメータ $\Delta T_{ccg}$ 、融解熱

示差走査熱量計を用いて測定した。測定条件は次の通りである。すなわち、試料10mgを示差走査熱量計にセットし、300℃の温度で5分間溶融した後、液体窒素中に急冷する。この急冷試料を10℃/分で昇温し、ガラス転移点  $T_g$  を検知する。さらに昇温を続け、ガラス状態からの結晶化発熱ピーク温度をもって冷結晶化温度  $T_{cc}$  とした。さらに昇温を続け、融解ピークから融解熱を求めた。ここで  $T_{cc}$  と  $T_g$  の差 ( $T_{cc} - T_g$ ) を結晶化パラメータ  $\Delta T_{ccg}$  と定義した。

#### (6) 表面の分子配向(屈折率)、表面の全反射ラマン結晶化指数

ナトリウムD線(589nm)を光源として、アップ屈折率計を用いて測定した。マウント液にはヨウ化メチレンを用い、25℃、65%RHにて測定した。ポリマの二軸配向性は長手方向、幅

方向、厚さ方向の屈折率を  $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$  とした時、 $(N_1 - N_2)$  の絶対値が0.07以下、かつ、 $N_3 / [(N_1 + N_2) / 2]$  が0.95以下であることをひとつの基準とできる。また、レーザー型屈折率計を用いて屈折率を測定しても良い。さらに、この方法では測定が難しい場合は全反射レーザー法を用いることもできる。レーザー全反射ラマンの測定は、Jobin-Yvon社製Ramador U-1000ラマンシステムにより、全反射ラマンスペクトルを測定し、例えばポリエチレンテトラレートの場合では、 $1615\text{ cm}^{-1}$  (ベンゼン環の骨格振動) と  $1730\text{ cm}^{-1}$  (カルボニル基の伸縮振動) のバンド強度比の偏光測定比  $(Y/Y / X/X)$  比など。ここで  $Y/Y$  : レーザーの偏光方向をYにしてYに対して平行なラマン光検出、 $X/X$  : レーザーの偏光方向をXにしてXに対して平行なラマン光検出) が分子配向と対応することを利用できる。ポリマの二軸配向性はラマン測定から得られたパラメータを長手方向、幅方向の屈折率に換算して、その絶対値、差などから

判定できる。またカルボニル基の伸縮振動である  $1730\text{ cm}^{-1}$  の半価幅をもって表面の全反射ラマン結晶化指数とした。この場合の測定条件は次のとおりである。

#### ① 光源

アルゴンイオンレーザー (5145Å)

#### ② 試料のセッティング

フィルム表面を全反射プリズムに圧着させ、レーザのプリズムへの入射角(フィルム厚さ方向と角度)は  $60^\circ$  とした。

#### ③ 検出器

PM: RCA31034/Photon Counting System  
(Hamamatsu C1230) (supply 1600V)

#### ④ 測定条件

|                   |                                |
|-------------------|--------------------------------|
| SLIT              | 1000 $\mu\text{m}$             |
| LASER             | 100mW                          |
| GATE TIME         | 1.0sec                         |
| SCAN SPEED        | 12 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ |
| SAMPLING INTERVAL | 0.2 $\text{cm}^{-1}$           |
| REPEAT TIME       | 6                              |

#### (7) 表面突起の平均高さ

2 検出器方式の走査型電子顕微鏡と断面測定装置においてフィルム表面の平坦面の高さを0として走査した時の突起の高さ測定値を画像処理装置に送り、画像処理装置上にフィルム表面突起画像を再構築する。また、この2値化された個々の突起部分の中で最も高い値をその突起の高さとし、これを個々の突起について求める。この測定場所をかえて500回繰返し、測定された全突起についてその高さの平均値を平均高さとした。走査型電子顕微鏡の倍率は、1,000 ~ 10,000倍の間の値を選択する。

#### (8) ヤング率

JIS-Z-1702に規定された方法にしたがって、インストロンタイプの引っ張り試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。

#### (9) 固有粘度 $[\eta]$ (単位は $\text{dl/g}$ )

オルトロフローノール中、25℃で測定した溶液粘度から下記式から計算される値を用いる。すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 $\eta_{sp}$  = (溶液粘度/溶媒粘度) - 1、Cは溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量(g/100ml、通常1.2)、Kはハギンズ定数(0.343とする)。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

#### (10) 耐スクラッチ性

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行性試験機を使用して、ガイドピン(表面粗度: Raで100nm)上を走行させる(走行速度1,000 m/分、走行回数10パス、巻き付け角: 60°、走行張力: 65g)。この時、フィルムに入った傷を顕微鏡で観察し、幅2.5μm以上の傷がテープ幅あたり2本未満は優、2本以上10本未満は良、10本以上は不良と判定した。優が望ましいが、良でも実用的には使用可能である。

#### (11) 耐ダビング性

フィルムに下記組成の磁性塗料をグラビヤロールにより塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。さ

らに、小型テストカレンダー装置(スチールロール/ナイロンロール、5段)で、温度: 70℃、線圧: 200 kg/cmでカレンダー処理した後、70℃、48時間キュアリングする。上記テープ原反を1/2インチにスリットし、パンケーキを作成した。このパンケーキから長さ250mの長さをVTRカセットに組み込みVTRカセットテープとした。

#### (磁性塗料の組成)

|                  |          |
|------------------|----------|
| ・Co含有酸化鉄         | : 100重量部 |
| ・塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体 | : 10重量部  |
| ・ポリウレタンエラストマ     | : 10重量部  |
| ・ポリイソシアネート)      | : 5重量部   |
| ・レシチン            | : 1重量部   |
| ・メチルエチルケトン       | : 75重量部  |
| ・メチルイソブチルケトン     | : 75重量部  |
| ・トルエン            | : 75重量部  |
| ・カーボンブラック        | : 2重量部   |
| ・ラウリン酸           | : 1.5重量部 |

このテープに家庭用VTRを用いてテレビ試験

波形発生器により100%クロマ信号を記録し、その再生信号からカラービデオノイズ測定器でクロマS/Nを測定しAとした。また上記と同じ信号を記録したマスターテープのパンケーキを磁界転写方式のビデオソフト高速プリントシステム(スプリンタ)を用いてAを測定したのと同じ試料テープ(未記録)のパンケーキヘダビングした後のテープのクロマS/Nを上記と同様にして測定し、Bとした。このダビングによるクロマS/Nの低下(A-B)が3dB未満の場合は耐ダビング性: 優、3dB以上5dB未満の場合は良、5dB以上は不良と判定した。優が望ましいが、良でも実用的には使用可能である。

#### [実施例]

本発明を実施例に基づいて説明する。

#### 実施例1~4、比較例1~4

平均粒径の異なる球形酸化チタン粒子、球形酸化セリウム粒子およびコロイダルシリカを含有するエチレングリコールスラリーを調製し、このエチレングリコールスラリーを190℃で1.5

時間熱処理した後、テレフタル酸ジメチルとエステル交換反応後、重縮合し、該粒子を1~10重量%含有するポリエチレンテレフタレートのパレットを作った。この時、重縮合時間を調節し固有粘度を0.65とした(熱可塑性樹脂A)。また、常法によって、固有粘度0.62の実質的に不活性粒子を含有しないポリエチレンテレフタレートを製造し、熱可塑性樹脂Bとした。これらのポリマをそれぞれ180℃で6時間減圧乾燥(3 Torr)した。熱可塑性樹脂Aを押出機1に供給し290℃で溶融し、さらに、熱可塑性樹脂Bを押出機2に供給、285℃で溶融し、これらのポリマを合流ブロック(フィードブロック)で合流複層し、静電印加キャスト法を用いて表面温度25℃のキャスト・ドラムに巻きつけて冷却固化し、2層構造の未延伸フィルムを作った。この時、口金スリット間隔/未延伸フィルム厚さの比を1.0として未延伸フィルムを作った。また、それぞれの押出機の吐出量を調節し総厚さ、熱可塑性樹脂A層の厚さを調節した。この未延伸フィルムを温

度85℃にて長手方向に3.5倍延伸した。この延伸は2組ずつのロールの周速差で、4段階で行なった。この一軸延伸フィルムをステントを用いて延伸速度2.000%/分で100℃で幅方向に4.0倍延伸し、定長下で、210℃にて5秒間熱処理し、総厚さ15μm、熱可塑性樹脂A層厚さ0.02~7.5μmの二軸配向積層フィルムを得た。これらのフィルムの本発明のパラメータは第1表に示したとおりであり、本発明のパラメータが範囲内の場合は耐スクラッチ性、耐ダビング性は第1表に示したとおり優または良であったが、そうでない場合は耐スクラッチ性、耐ダビング性を両立するフィルムは得られなかった。

#### [発明の効果]

本発明は、特定の粒子を用いたことにより、従来得られなかった特殊な表面形態のフィルムとしたので、摩擦係数と磁気記録媒体用に用いたときの出力特性を極めて高い次元で両立できるフィルムが得られたものであり、今後のビデオテープの高画質化に有用である。また、特異な表面のため

耐摩耗性にも優れた苛酷使用にも耐え得るフィルムとなり、各用途でのフィルム加工速度の増大に対応できるものである。本発明フィルムの用途は特に限定されないが、上述した磁気記録媒体以外にも摩擦係数に関わるハンドリング性と特殊な表面に起因する透明性の良さを利用した包装用、さらには特殊な表面に起因する電気絶縁性の良さを利用したコンデンサー用など広く各用途に展開できるものである。なお、本発明フィルムのうち2層構造のものは本発明の範囲内の表面形態を有する面が非機能面（磁気記録媒体用では磁性層を塗布しない面、その他の用途では印刷やその他塗材の塗布などの処理がほどこされていない面）として用いることが望ましい。

第1表

|      | 熱可塑性樹脂A中の不活性粒子 |     |           | 平均粒径/<br>A層厚さ比 | 熱可塑性樹脂Aを主成分と<br>するフィルム厚さ(μm) | 全反射ラマン結晶<br>化指数 (cm <sup>-1</sup> ) | 耐スクラッチ性 | 耐ダビング性 |
|------|----------------|-----|-----------|----------------|------------------------------|-------------------------------------|---------|--------|
|      | 粒 子 種          | 粒径比 | 含有量 (重量%) |                |                              |                                     |         |        |
| 実施例1 | 球形酸化チタン粒子      | 1.1 | 1.0       | 1.0            | 0.2                          | 18                                  | 優       | 優      |
| 実施例2 | 球形酸化チタン粒子      | 1.1 | 5.0       | 1.0            | 0.3                          | 18                                  | 優       | 優      |
| 実施例3 | 球形酸化チタン粒子      | 1.1 | 5.0       | 1.5            | 0.2                          | 20                                  | 優       | 優      |
| 実施例4 | 球形酸化モリブデン粒子    | 1.2 | 10        | 1.5            | 0.5                          | 20                                  | 優       | 良      |
| 比較例1 | 球形酸化チタン粒子      | 1.1 | 1.0       | 0.1            | 6                            | 16                                  | 良       | 不良     |
| 比較例2 | コロイダルシリカ       | 1.5 | 0.5       | 0.1            | 7.5                          | 25                                  | 不良      | 不良     |
| 比較例3 | コロイダルシリカ       | 1.5 | 2.0       | 0.1            | 4.5                          | 25                                  | 不良      | 不良     |
| 比較例4 | コロイダルシリカ       | 1.5 | 1.0       | 0.5            | 2.0                          | 22                                  | 良       | 不良     |





